

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2002-530530
(P2002-530530A)

(43) 公表日 平成14年9月17日 (2002.9.17)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)	
C 2 5 D	7/10	C 2 5 D	7/10	3 J 0 1 1
	3/56		3/56	Z 4 K 0 2 3
	3/60		3/60	4 K 0 2 4
	5/12		5/12	
F 1 6 C	33/12	F 1 6 C	33/12	Z
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 13 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2000-582622(P2000-582622)
 (86) (22) 出願日 平成11年11月10日 (1999. 11. 10)
 (85) 翻訳文提出日 平成13年5月10日 (2001. 5. 10)
 (86) 国際出願番号 PCT/DE 99/03607
 (87) 国際公開番号 WO 00/29647
 (87) 国際公開日 平成12年5月25日 (2000. 5. 25)
 (31) 優先権主張番号 198 52 481. 1
 (32) 優先日 平成10年11月13日 (1998. 11. 13)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AT, BR, CZ, HU, JP, KR, PL, SK, US

(71) 出願人 フェデラルーモーグル・ウイースパーデ
ン・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンク
テル・ハフツング・ウント・コンパニー・
コマンドイトゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国, 65201ウイースパーデ
ン, シュティールストラーセ, 11
 (72) 発明者 スタシュコ・クラウス
ドイツ連邦共和国, D-65232 タウヌス
シュタイン-ザイツツェンハーン, タルス
トラーセ, 26アー
 (74) 代理人 弁理士 江崎 光史 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 滑り要素用複合層材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 運転期間全体にわたって最適な性質を示す複合層材料の製造方法の提供。

【解決方法】 この複合層材料は、支持層、軸受金属層、中間層および電着滑り層を有しており、電着層はその表面から軸受金属層の方向に連続的に増加する硬度を有している。この方法では滑り層として少なくとも1種類の硬質成分および少なくとも1種類の軟質成分を含有する鉛不合金を析出させ、その際に析出過程の間の電流密度を0.3~2.0 A/dm² の範囲内で変化させそして/または電気メッキ浴の温度を15℃~80℃の範囲内で変化させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持層の上に軸受金属層並びに中間層を適用しそしてその中間層の上に滑り層を電着する、滑り要素用複合層材料の製造方法において、滑り層として少なくとも1種類の硬質成分および少なくとも1種類の軟質成分を含有する鉛不含合金を析出させ、その際に析出過程の間の電流密度を $0.3 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ の範囲内で変化させそして／または電気メッキ浴の温度を $15^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲内で変化させることを特徴とする、上記方法。

【請求項2】 温度を変化させずそして電流密度を高める請求項1に記載の方法。

【請求項3】 電流密度を変化させずそして温度を低下させる請求項1に記載の方法。

【請求項4】 電気メッキ浴にポーライザーを添加し、電流密度を変化させずそして温度を高める請求項1に記載の方法。

【請求項5】 不飽和カルボン酸をベースとするポーライザーを添加する請求項4に記載の方法。

【請求項6】 ポーライザーを10%までの量で添加する請求項4または5に記載の方法。

【請求項7】 電流密度および／または温度を連続的に変化させる請求項1～6のいずれか一つに記載の方法。

【請求項8】 電流密度を $0.1 \sim 0.5 \text{ A/(dm}^2 \cdot \text{分)}$ の速度で上昇させる請求項1～7のいずれか一つに記載の方法。

【請求項9】 温度を $1^\circ\text{C} \sim 5^\circ\text{C/分}$ の速度で変える請求項1～8のいずれか一つに記載の方法。

【請求項10】 錫と銅とより成る二成分系合金を析出させ、その際に電流密度を $0.5 \sim 10 \text{ A/(dm}^2 \cdot \text{分)}$ の範囲内で上昇させる請求項1～9のいずれか一つに記載の方法。

【請求項11】 CuAg 、 AgCu 、 SnCu 、 CuSn 、 SnBi または SnAg より成る二成分系合金を析出させる請求項1～10のいずれか一つに記載の方法。

【請求項12】 フルオロ硼酸塩不含の電気メッキ浴を使用する請求項1～11のいずれか一つに記載の方法。

【請求項13】 支持層、軸受金属層、中間層および電着された滑り層を有する滑り要素用複合層材料において、滑り層がその表面から軸受金属層の方向に連続的に増加する硬度を有することを特徴とする、上記滑り要素用複合層材料。

【請求項14】 中間層がNi、Ni+SnNi、CoまたはFeより成り、その際に合金SnNiが65～75%のSnを含有する請求項13に記載の複合層材料。

【請求項15】 硬度が10HV～150HVの範囲で増加する請求項13または14に記載の複合層材料。

【請求項16】 滑り層が軟質成分および硬質成分を含有する鉛不含の二成分系合金、例えばCuAg、AgCu、SnCu、CuSn、SnBiまたはSnAgより成る請求項13～15のいずれか一つに記載の複合層材料。

【請求項17】 硬質成分の割合が滑り層表面から軸受金属層の方向に1重量%から20重量%に増加している請求項13～16のいずれか一つに記載の複合層材料。

【請求項18】 合金が0.1重量%～5重量%のニッケルおよび／またはコバルトを含有する請求項13～17のいずれか一つに記載の複合層材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の利用分野】

本発明は、支持層の上に軸受金属層並びに中間層を適用しそしてその中間層の上に滑り層を電着する、滑り要素用複合層材料の製造方法に関する。本発明はまた対応する滑り要素用複合層材料にも関する。

【0002】

【従来技術】

公知の複合層材料は安定した支持層（一般に鋼鉄製支持層）と、一般に銅またはアルミニウムをベースとして製造される鑄造、焼結またはロール加工された軸受金属層およびその上に電着された滑り層、例えば鉛－錫－銅合金で構成されている。大抵は滑り層と軸受金属との間に拡散バリアー層、例えばニッケルよりなる層が配置されている。かゝる複合層材料は例えばドイツ特許第830,269号明細書から公知である。

【0003】

滑り層は複数の機能上の課題を負っている。このものは硬質の研磨作用のある物質を埋め込みによって無害化しそして運転段階の間に軸に対して適応して用いられる。このものは更に軸受金属のある程度の防食の任を果たしそして油が不足した時の緊急運転許容性を有している。

【0004】

滑り層のライフサイクルは以下の段階より成る：

- － 比較的高い摩耗を伴う運転段階
- － 一定の比較的小さい摩耗速度の連続運転段階
- － 層が全体的に摩耗した後の増大する擦り傷を受け易い段階

通例の滑り層の硬度は埋め込み性および緊急運転挙動、即ち低い層硬度と耐摩耗性、即ち高い層硬度との間の妥協点である。

【0005】

滑り層の性能を最適化するために例えば軟質材料と硬質材料との交互の層で構成されている特別な構造が開発されてきた。かゝる滑り層は例えばドイツ特許出

願公開 (A1) 第3, 936, 498号明細書から公知である。電気メッキ浴では電流が $0 \sim 80 \text{ A/dm}^2$ の密度および $-1.5 \sim +0.5 \text{ V}$ の電位に調整される。鉛-錫-銅浴からCuSnPb (軟質層) とCuまたはCuSn (硬質層) とより成る交互の層を析出させる。析出は単一のフルオロ硼酸塩含有浴で析出パラメータを変更することによって行なう。

【0006】

個々の層が数 μm の厚さしか有していない数百までの層を有していてもよいこの層配列物は、銅と錫の相互拡散が生じて、不満足な摩擦特性を有しそして更に脆性破壊する傾向のある脆弱な金属間層を生じるという重大な欠点を有している。

【0007】

ドイツ特許 (C2) 第4, 103, 117号明細書からは三成分または二成分ホワイトメタル合金よりなる滑り層を用いて滑り要素を製造する均質化 (拡散焼付け) に基づく方法が公知である。しかしながらこの方法は、拡散の法則の為に常に濃度分布がe-関数に従ってもたらされるので、軟質成分と硬質成分の濃度を層厚全体にわたって任意に変えることができないという欠点を有している。特に急激に下降するe-関数の場合には滑り層深部領域では硬度の変化がもはや全く得られない。他の欠点は、滑り層の電気メッキの後で濃度勾配を調整するための追加的な方法段階が必要とされる点である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

それ故に本発明の課題は、

運転期間全体にわたって最適な性質を示す複合層材料を造ることを可能とする方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、特に滑り層が複合層材料で造られた滑り要素のライフサイクルの間に常に最適な硬度を有していた場合に最適な性質が得られるという知見から出発している。これは本発明の複合層材料において滑り層がその表面から軸受金属層

の方向に連続的に増加する硬度を有することによって達成される。

【0010】

滑り層、および従って本発明の複合層材料は、その都度の運転段階に適合する層硬度を有している。即ち運転開始段階の間には小さい硬度、連続運転段階では増加する硬度を有し、結果として運転期間全体を著しく延長することができる。慣用の滑り層と比較して運転期間を1.5～2倍に増やすことができた。

【0011】

かゝる滑り層は層厚にわたって硬度を特別に調整することができる方法を必要とする。

【0012】

上記の課題は、滑り層として少なくとも1種類の硬質成分および少なくとも1種類の軟質成分を含有する鉛不含合金を析出させ、その際に析出過程の間の電流密度を0.3～20 A/dm²の範囲内で変化させそして／または電気メッキ浴の温度を15℃～80℃の範囲内で変化させる上記方法によって解決される。

【0013】

本発明のこの方法は幾つかの変法を包含している。

【0014】

第一の変法によれば、一定の温度で運転しそして電流密度を電着過程の間に変化させ、好ましくは高める。これは、電流密度を増加させると軟質成分の析出に有利であり、このことが滑り層中の軟質成分の割合を多くするという結果をもたらす。

【0015】

第二の変法によれば、電流密度を一定の値に調整しそして温度を変化させる。温度の上昇と共に硬質成分の析出が有利になる様に、温度と硬質成分および軟質成分の析出挙動との間に相関関係があることが判った。所望の硬度勾配に調整するためには、この第二の変法の第一の実施態様に従って析出の間に温度を高い値から下げることが必要である。このことは電気メッキ浴を冷却しなければならないことを意味する。

【0016】

電気メッキ浴の加温はプラントの観点から簡単なので、この第二の変法の第二の実施態様に従って電気メッキ浴に好ましくはポーライザー (Polariser) を添加する。この目的のために不飽和カルボン酸をベースとする添加物が適していることが判った。ポーライザーは約30%のカルボン酸および1/3までのアリアルポリグリコールエーテルおよび/またはアルキルポリグリコールエーテルを含有し、残りが水であるのが有利である。この添加物は電気メッキ浴の全体量を基準として10%までの量で加えるのが有利である。

【0017】

ポーライザーと称するこの添加物は硬質成分の電位を変える作用をし、温度の上昇と共に硬質成分の析出を減少させる。

【0018】

これらの変法はメッキ工程の間の電流密度並びに温度を変えることによって互いに組み合わせることもできる。

【0019】

本発明の方法は唯一の浴で電気メッキすることによってその都度の運転特性を有する層を造ることを可能とするという長所を有している。しかし例えば異なる温度の複数の電気メッキ浴を用いることも本発明から排除されてはいない。電流密度および/または温度を段階に変えて、電気メッキされた滑り層の内部の層組織を調整してもよい。しかしながら、硬度の突発的な変化は運転特性に関して常に有利でないことが判っている。それ故に連続的な硬度の変化、即ち硬度の傾斜が有利である。従って電流密度および/または温度も連続的に変えるのが有利である。

【0020】

電流密度を0.1~0.5 A/(dm²・分)の速度で上昇させるのが有利である。

【0021】

温度を1℃~5℃/分の速度で変えるのが有利である。

【0022】

メッキの間にわたる電流密度範囲は使用される合金に左右される。錫と銅より

なる二成分系合金を析出させる場合には電流密度を $0.5 \sim 10 \text{ A} / (\text{dm}^2 \cdot \text{分})$ の範囲内で変えるのが有利である。二成分系合金としては特にCuAg、AgCu、SnCu、CuSn、SnBiまたはSnAgが適する。

【0023】

析出は好ましくはフルオロ硼酸塩不含の電気メッキ浴で行なうのが有利である。

【0024】

本発明の方法は、滑り層硬度を $10 \text{ HV} \sim 150 \text{ HV}$ の範囲内で増加する様に調整することも可能である。

【0025】

浴組成は比較的高い硬度および比較的少ない硬度の合金が析出される様に選択される。

【0026】

硬質成分の割合は好ましくは滑り層表面から軸受金属層の方向に1重量%から20重量%に増加させるのが有利である。滑り層合金は追加的に0.1重量%～5重量%のニッケルおよび/またはコバルトを含有していてもよい。これらの添加物は二成分系において拡散安定化作用を示す。

【0027】

中間層は、拡散バリヤーとして、接着性付与剤としておよび耐摩耗性および耐疲労性を向上させるのに役立つ。このものは好ましくはNi、Ni+SnNi（二層）、CoまたはFeより成るのが有利である。SnNi合金層中の錫の割合は好ましくは65～75%である。

【0028】

中間層は同様に電氣的にまたは無電流（自己触媒）で析出させることができる。軸受金属層は焼結または鋳造加工することができる。

【0029】

【実施例】

実施例1：SnCu滑り層

電気メッキ層をニッケル中間層を有する鉛ブロンズ基体の上に設ける。

【0030】

錫領域の組成は1～20%の銅含有量に調整することができる。銅の割合はその層の表面から軸受金属に向かって連続的に増加させる。硬度プロファイルはこの銅濃度挙動に一致し、10HV（滑り層表面）から80HV（軸受金属付近）までに増加される。

【0031】

この層は錫および銅メタンスルホナートおよび有機系の湿潤剤および滑剤を含有するメタンスルホン酸浴で析出させる。滑り層の層厚は8～50 μ mの範囲内で調整することができる。

【0032】

銅濃度プロファイルは3～5A/dm²の電流密度を用い、追加的に20℃～60℃の範囲内で浴温度を変えて析出させることによって得られる。

【0033】

実施例2：SnAg滑り層

軸受金属CuSnの上に中間層Niを析出させる。

【0034】

滑り層は1～20%の銀含有量の錫-銀のメタンスルホン酸浴で析出させる。

【0035】

滑り層表面から軸受金属への銀の濃度傾斜は0.3～10A/dm²の電流密度の変動によって得ることができる。滑り層の硬度は10HV（錫リッチの表面）から150HV（銀リッチ層）までである。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C25D7/10 F16C33/12		International Application No. PCT/DE 99/03607
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C25D F16C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 666 644 A (TANAKA TADASHI ET AL) 9 September 1997 (1997-09-09) column 2, line 46 - line 59 column 3, paragraph 1 claims	1,10,11, 13,16,17
A	US 5 525 203 A (RUMPF THOMAS ET AL) 11 June 1996 (1996-06-11) column 3, paragraph 2; claims	1,10,11, 13,14, 16,17
A	DE 41 03 117 A (GLYCO METALL WERKE) 29 August 1991 (1991-08-29) cited in the application column 3, line 25 - line 30 column 3, line 51 - column 4, line 16 claims 2-4,6,8	13,14
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 June 2000		Date of mailing of the international search report 30/06/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3018		Authorized officer Zech, N

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No.
PCT/DE 99/03607

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 34 30 945 A (MIBA GLEITLAGER AG) 6 March 1986 (1986-03-06) the whole document	10, 11, 13, 14, 16, 17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No.	
Information on patent family members				PCT/DE 99/03607	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent (family member(s))	Publication date	
US 5666644	A	09-09-1997	JP 2693369 B JP 7190062 A GB 2285290 A, B	24-12-1997 28-07-1995 05-07-1995	
US 5525203	A	11-06-1996	AT 399544 B AT 257893 A DE 4444491 A	26-05-1995 15-10-1994 22-06-1995	
DE 4103117	A	29-08-1991	AT 397969 B AT 22291 A BR 9104305 A DE 4103116 A WO 9111545 A ES 2028595 A FR 2657886 A, B GB 2240989 A IT 1244524 B JP 4504595 T PT 96659 A US 5300368 A	25-08-1994 15-12-1993 19-05-1992 08-08-1991 08-08-1991 01-07-1992 09-08-1991 21-08-1991 15-07-1994 13-08-1992 29-01-1993 05-04-1994	
DE 3430945	A	06-03-1986	EP 0218772 A IN 165742 A	22-04-1987 06-01-1990	

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テ-マ-ド (参考)

F 1 6 C 33/14

Z

F 1 6 C 33/14

(72) 発明者 グリュンターラー・カール・ハインツ
 ドイツ連邦共和国、D-61250 ユージン
 ゲン、モーツアルトストラーセ、6 アー

Fターム (参考) 3J011 CA05 QA03 SB03 SB05 SB15
 SB20

4K023 AA12 AB14 AB34 AB38 AB40

BA15 CB05 CB14 DA07 DA08

4K024 AA03 AA21 AA24 AB02 BA01

BB05 CA02 CA04 CA06 GA03